

Requested Patent: JP2000066432A

Title:

ELECTRO-PHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE-FORMING
APPARATUS USING SAME ;

Abstracted Patent: EP0982634 ;

Publication Date: 2000-03-01 ;

Inventor(s): KONDOH AKIHIRO (JP); SUGIMURA HIROSHI (JP) ;

Applicant(s): SHARP KK (JP) ;

Application Number: EP19990306712 19990824 ;

Priority Number(s): JP19980237759 19980824 ;

IPC Classification: G03G5/14 ;

Equivalents: US6143453

ABSTRACT:

The object of the invention is to provide an electro-photographic photoreceptor which has high sensitivity to long wavelength light to form a less defective image and exhibits a sufficient electrical charging property at the first rotation of the receptor to rapidly form an image. The electro-photographic photoreceptor (1) is constructed by laminating an intermediate layer (3), a charge generation layer (5) and a charge transport layer (6) in order on a conductive support (2). The intermediate layer (3) contains an adhesive resin, a carboxylic acid salt of the following structural formula (I), and titanium oxide. The content of the carboxylic acid salt is in a range of 0.5 - 5 weight % and that of titanium oxide in 10 - 50 weight % for the total amount of the intermediate layer (3). $(R(COO)_k)_m A_n$ wherein R is a straight, branched or cyclic, saturated or unsaturated, and mono- to tetra-valent hydrocarbon group; A is an alkali metal or alkaline earth metal; and k, m and n each represent an integer of 1 - 4.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-66432

(P2000-66432A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク* (参考)
G 0 3 G 5/14	1 0 1	G 0 3 G 5/14	1 0 1 F 2 H 0 6 8
			1 0 1 D
			1 0 1 E
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-237759

(22)出願日 平成10年8月24日(1998.8.24)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 杉村 博

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 近藤 晃弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 100075557

弁理士 西教 圭一郎

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA37 AA43 AA44 BA04
BA38 BA39 BB28 CA29 FA13
FB01 FB05 FC05

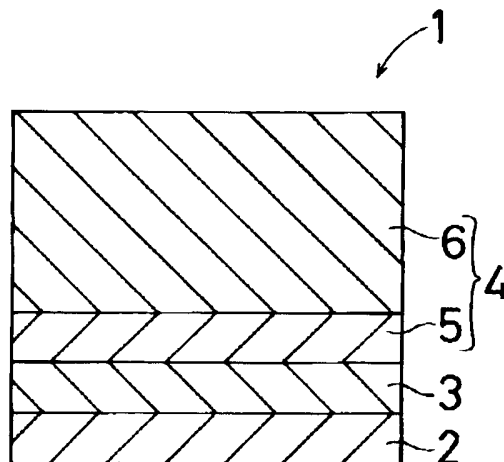
(54)【発明の名称】 電子写真感光体およびそれを用いた画像形成装置

(57)【要約】

【課題】 長波長光に高い感度を有し、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回転目から充分な帯電性を示し高速で画像を形成する。

【解決手段】 電子写真感光体1は、導電性支持体2の上に中間層3、電荷発生層5および電荷輸送層6をこの順番に積層して成る。中間層3は、結着樹脂、構造式(I)で表されるカルボン酸塩および酸化チタンを含有する。中間層3の総重量に対し、カルボン酸塩は0.5～5重量%の範囲で、酸化チタンは10～50重量%の範囲で含まれる。 $(R(COO)_k)_n \cdot A_n$

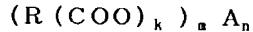
…(I)式(I)中、Rは、直鎖、分岐および環状のうちのいずれかで、飽和または不飽和で、1価～4価のうちのいずれかの炭化水素基を表す。Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。k、mおよびnは、1～4の整数のうちのいずれかを表す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順番に積層して成る電子写真感光体において、

前記中間層は、結着樹脂、下記構造式(I)で表されるカルボン酸塩および酸化チタンを含有して成り、



[式(I)中、Rは、直鎖、分岐および環状のうちのいずれかで、飽和または不飽和で、1価〜4価のうちのいずれかの炭化水素基を表す。Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。k、mおよびnは、1〜4の整数のうちのいずれかを表す。]

【請求項2】 前記結着樹脂が、ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記電荷発生層が、X型または π 型無金属フタロシアニンを含むことを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記電荷発生層が、チタニルフタロシアニンを含むことを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記チタニルフタロシアニンが、Cu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの $7.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記チタニルフタロシアニンが、Cu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの 27.3° に最大回折ピークを有し、かつ $7.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $24.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項7】 電子写真感光体を露光し、反転現像によって画像を形成する画像形成装置において、前記電子写真感光体は、請求項3または4記載の電子写真感光体であり、

電子写真感光体の露光は、600nm〜850nmの範囲に主たるエネルギーピークをもつ光源を用いて行うことを特徴とする電子写真感光体を用いた画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、たとえば複写機およびプリンタに適用される電子写真感光体およびそれを用いた画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 C. F. カールソンの発明による電子写真技術は、即時性を有し、高品質かつ保存性の高い画像が得られることなどから、近年では複写機の分野に留まらず、各種プリンタやファクシミリ装置の分野でも広く使われ、大きな広がりを見せている。電子写真技術にお

中間層の総重量に対する前記カルボン酸塩重量は、0.5重量%〜5重量%の範囲に選ばれ、

中間層の総重量に対する前記酸化チタン重量は、10重量%〜50重量%の範囲に選ばれることを特徴とする電子写真感光体。

…(I)

ける画像形成プロセスは、基本的に、感光体の均一な帯電工程、露光による静電潜像の形成工程、静電潜像のトナーによる現像工程、トナー像の紙への転写工程および転写されたトナー像の定着工程から成り立っている。なお、トナー像の紙への転写を中間転写体を経由して行う場合もある。

【0003】 電子写真技術の中核となる感光体については、従来からのセレンウム、ヒ素-セレンウム合金、硫化カドミウムおよび酸化亜鉛などの無機系の光導電材料の他、最近では無公害で成膜が容易なことから製造が容易であるなどの利点を有する有機系の光導電材料を使用した感光体が開発されている。

【0004】 また、電荷発生層および電荷輸送層を積層した、いわゆる積層型感光体は、より高感度であること、感光体材料の選択範囲が広く安全性の高い感光体が得られること、および塗布の生産性が高くコスト面で比較的利益であることから、現在では感光体の主流となっており、大量に生産されている。

【0005】 一方、最近、より高画質な画像を得るためおよび入力画像を記憶したり自由に編集したりするために、画像形成のデジタル化が急速に進行している。これまで、デジタル画像形成装置はワードプロセッサやパーソナルコンピュータの出力機器であるレーザプリンタ、LED(発光ダイオード)プリンタおよび一部のカラーレーザ複写機などに限られていたが、従来からアナログ画像形成が主流であった複写機の分野にもデジタル化が進行している。

【0006】 このようなデジタル化に対応した画像形成装置の感光体に要求される性能としては、大別して次の3つの要件がある。

【0007】 第1の要件は、長波長光に対して感度を持つことである。デジタル画像形成を行う場合、コンピュータの情報を直接使うには、デジタル電気信号を光信号に変換する。また、原稿からの情報入力には、原稿の情報を光情報として読取った後、デジタル電気信号に一旦変換し、光信号に再度変換する。いずれの場合も感光体に対しては光信号として入力されるが、このようなデジタル電気信号の光信号入力には主としてレーザ光やLED光が用いられる。現在、最もよく使用される入力光の発振波長は、780nmの近赤外光や650nmの長波長光である。デジタル画像形成に使用される感光体にとっての第1要件はこれらの長波長光に対して感度を持つことであり、これまで多種多様な材料が検討されてい

る。特にフタロシアニン化合物は合成が比較的簡単であり、長波長光に感度を示すものが多いことから、幅広く検討され実用に供されている。

【0008】第2の要件は、残留電位の上昇がないことである。デジタル画像形成を行う場合には、光を有効利用するあるいは解像力を上げる目的から光を照射した部分にトナーを付着させ画像を形成する、いわゆる反転現像プロセスを採用することが多い。反転現像プロセスでは、未露光部（暗部電位）が白地となり、露光部（明部電位）が黒地（画線部）となる。したがって、反転現像プロセスでは正規現像プロセスのように明部電位が上昇しても白地部に黒点が生じるかぶり現象が発生することはないが、暗部電位が低下するとかぶり現象が発生する。そのため、暗部電位を常に一定に保つように帯電器としてスコロトロンチャージャが用いられることが多い。

【0009】また、局所的に帯電電位が低下した部分は黒点として画像に現れる。この原因は導電性支持体からの電荷の注入によるものと思われ、そこで感光体としてはこの導電性支持体からの電荷の注入を防止するため中間層を感光層と導電性支持体の間に挟む対策がなされている。しかし、単なる樹脂膜を中間層として設けただけでは電荷のブロッキング性が大きすぎるため、残留電位の上昇を来す。そのため、酸化チタンなどの導電性粒子を樹脂中に分散した塗布膜が中間層として用いられている。このような中間層において、樹脂の比率を増すとブロッキング性が向上して画像の黒点は防止できるものの、残留電位の上昇を来してしまう。一方、酸化チタンの比率を増すと塗布膜が不均一になりやすく、画像に黒点となって現れる。特開平6-202366号公報では、このような中間層の樹脂と酸化チタンの配合比率や酸化チタンの種類が様々提案されている。

【0010】第3の要件は、光の干渉による画像明暗の縞模様であるモアレが生じないことである。感光体上にデジタル的に画像を書込むためには、レーザ光が用いられる。レーザ光のようなコヒーレント光は干渉を起こしやすく、感光体では入射光と導電性支持体から反射してきた光とが干渉して画像にモアレを生じてしまう。その対策としては、支持体表面を粗面化することや不透明な中間層を挟むことが提案されている。

【0011】ところが、以上のような3つの要件を満たすデジタル化に対応した感光体には、以下のような欠点がある。すなわち、フタロシアニン化合物を電荷発生物質として用いた感光体は、長波長で高感度であるものの、1回転目の帯電電圧が低く、2回転目からようやく帯電電圧が安定するという欠点がある。この現象は、帯電、露光といった画像形成プロセス後の放置時間と関係しており、放置時間が長いほど次の1回転目の帯電電圧

$$(R(COO)_k)_n A_n$$

式(1)中、Rは、直鎖、分岐および環状のうちのい

が低い傾向がみられる。このことから、この現象には放置中のフタロシアニン化合物によって暗電荷が発生し、電荷発生層中へ蓄電するということが関係しているものと考えられる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】フタロシアニン化合物を電荷発生物質として用いた感光体を備える反転現像プロセスを採用した画像形成装置では、前述したように1回転目の帯電電圧が低くかぶり現象が生じやすいという欠点があるため、ウォーミングアップとして1回転以上の前回転が必要である。したがって、画像形成装置の駆動開始から実際の画像形成までに多くの時間が必要となる。

【0013】従来ではコンピュータからプリンタへのデータ転送速度が遅いことやデジタル複写機における画像処理時間が長いことなどの要因によって前回転に要する時間は特に問題ではなかったが、近年、マイクロコンピュータ性能の向上が著しく、データ転送時間や画像処理時間が充分速くなってきたため、感光体の1回転目から画像形成を行い、1枚目のコピーやプリントを速くしたいという要求がでてきている。

【0014】しかし、フタロシアニン化合物を電荷発生物質として用いた感光体を1回転目から画像を形成するプロセスで使用すると、前述したように1回転目の帯電電圧が低いために濃度変化を起こしたり、ひどい場合にはかぶり現象が生じる。したがって前回転を行わざるを得なく、コピーやプリント速度が遅くなる。

【0015】特開平9-127711号公報では感光層にフタロシアニンと特定のアゾ顔料を含有させているが、1回転目の帯電電圧の低下を抑制するには充分な対策ではない。

【0016】本発明の目的は、長波長光に高い感度を有し、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回目の回転動作から充分な帯電性を示し高速で画像が形成できる電子写真感光体およびそれを備えた画像形成装置を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順番に積層して成る電子写真感光体において、前記中間層は、結着樹脂、下記構造式(1)で表されるカルボン酸塩および酸化チタンを含有して成り、中間層の総重量に対する前記カルボン酸塩重量は、0.5重量%～5重量%の範囲に選ばれ、中間層の総重量に対する前記酸化チタン重量は、10重量%～50重量%の範囲に選ばれることを特徴とする電子写真感光体である。

【0018】

…(1)

なかで、飽和または不飽和で、1価～4価のうちのい

れかの炭化水素基を表す。Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。k, mおよびnは、1~4の整数のうちのいずれかを表す。

【0019】本発明に従えば、上述したような中間層を用いた電子写真感光体では、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回目の回転動作から充分な帯電性を示し高速に画像を形成することができる。すなわち、導電性支持体と、電荷発生層および電荷輸送層から構成される感光層との間に、酸化チタンを含有する中間層を配置することによって、画像欠陥を少なくすることができる。また、中間層にカルボン酸塩と酸化チタンとを含有することによって、1回転目から充分な帯電性が得られる。

【0020】また本発明は、前記結着樹脂が、ポリアミド樹脂であることを特徴とする。

【0021】本発明に従えば、ポリアミド樹脂を結着樹脂として用いることによって、画像欠陥の低減に寄与する中間層を確実に設けることができる。ポリアミド樹脂としては、アルコール可溶性のナイロンが好ましく、たとえば6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロンおよび12-ナイロンを共重合させた共重合ナイロン、N-アルコキシメチル変性ナイロンやN-アルコキシエチル変性ナイロンなどのナイロンを化学的に変性させたものが挙げられる。

【0022】このようなポリアミド樹脂を酸化チタンとともに有機溶媒に加えて分散液を作製し、カルボン酸塩を添加した後、導電性支持体の上に塗布する。これによって中間層が形成される。有機溶媒に可溶のポリアミド樹脂を用いることによって、浸漬塗布法などの比較的に簡単な方法で中間層を形成することができる。

【0023】なお、中間層は、0.01 μ m以上20 μ m以下の範囲の膜厚に形成することが好ましく、特に0.05 μ m以上10 μ m以下の範囲の膜厚に形成することが好ましい。

【0024】また本発明は、前記電荷発生層が、X型または π 型無金属フタロシアニンを含むことを特徴とする。

【0025】本発明に従えば、結着樹脂、カルボン酸塩および酸化チタンを含有する中間層、特に結着樹脂としてポリアミド樹脂を含有する中間層を用い、かつX型または π 型無金属フタロシアニンを含む電荷発生層を用いた電子写真感光体では、長波長光に高い感度を有し、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回目の回転動作から充分な帯電特性を示し高速に画像が形成できる。すなわち、X型または π 型無金属フタロシアニンを含む電荷発生層を用いることによって、長波長光に高い感度を示すようになる。

【0026】また本発明は、前記電荷発生層が、チタニルフタロシアニンを含むことを特徴とする。

【0027】本発明に従えば、結着樹脂、カルボン酸塩

および酸化チタンを含有する中間層、特に結着樹脂としてポリアミド樹脂を含有する中間層を用い、かつチタニルフタロシアニンを含む電荷発生層を用いた電子写真感光体では、長波長光に高い感度を有し、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回目の回転動作から充分な帯電特性を示し高速に画像が形成できる。すなわち、チタニルフタロシアニンを含む電荷発生層を用いることによって、長波長光に高い感度を示すようになる。

【0028】また本発明は、前記チタニルフタロシアニンが、Cu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの $7.3^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.4^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することを特徴とする。

【0029】本発明に従えば、上述したような結晶型のチタニルフタロシアニンを用いることによって、長波長光に確実に高い感度を示すようになる。

【0030】また本発明は、前記チタニルフタロシアニンが、Cu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの 27.3° に最大回折ピークを有し、かつ $7.4^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $24.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することを特徴とする。

【0031】本発明に従えば、上述したような結晶型のチタニルフタロシアニンを用いることによって、長波長光に確実に高い感度を示すようになる。

【0032】また本発明は、電子写真感光体を露光し、反転現象によって画像を形成する画像形成装置において、前記電子写真感光体は、中間層が結着樹脂、カルボン酸塩および酸化チタンを、特に結着樹脂としてポリアミド樹脂を含有し、電荷発生層がX型または π 型無金属フタロシアニンを、またはチタニルフタロシアニンを含有する電子写真感光体であり、電子写真感光体の露光は、600nm~850nmの範囲に主たるエネルギーピークをもつ光源を用いて行うことを特徴とする画像形成装置である。

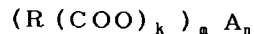
【0033】本発明に従えば、X型または π 型無金属フタロシアニンを、またはチタニルフタロシアニンを含有した電荷発生層を備える長波長光に高い感度を有する電子写真感光体を用いるので、長波長光を用いてデジタル電気信号の光入力を行うことができ、デジタル的な画像形成が可能となる。また、酸化チタンを含有した中間層を備える電子写真感光体を用いるので、欠陥の少ない画像を形成することができる。さらに、酸化チタンとカルボン酸塩とを含有した中間層を備える電子写真感光体を用いるので、電子写真感光体の1回目の回転動作から充分な帯電性が得られる。したがって、1回転目から画像を形成することができ、高速での画像形成が可能となる。

【0034】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の一形態で

ある電子写真感光体1を示す断面図である。たとえばドラム状の電子写真感光体1は、導電性支持体2の上に感光層4を有する。また、導電性支持体2と感光層4との間に中間層3を介在する。感光層4は、電荷発生層5と電荷輸送層6との積層構造を有する。電荷発生層5は、中間層3の側に配置される。

【0035】導電性支持体2としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、鉄、金、銀、銅、亜鉛、ニッケルおよびチタンなどの金属、アル



式(1)中、Rは、直鎖、分岐および環状のうちのいずれかで、飽和または不飽和で、1価〜4価のうちのいずれかの炭化水素基を表す。Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。k、mおよびnは、1〜4の整数のうちのいずれかを表す。

【0038】また、中間層3の総重量に対する前記カルボン酸塩重量は、0.5重量%〜5重量%の範囲に選ばれる。さらに、中間層3の総重量に対する前記酸化チタン重量は、10重量%〜50重量%の範囲に選ばれる。

【0039】前記カルボン酸塩としては、酢酸、プロピオン酸および安息香酸などの1価のカルボン酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属との塩およびカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属との塩が挙げられる。

【0040】また、シュウ酸、コハク酸およびマロン酸などの直鎖、分岐または環状アルキレン基、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸などのフェニレン基、ピロメリット酸などのナフチレン基、マレイン酸およびフマル酸などのビニル基、アセチレンジカルボン酸などのアセチレン基を有する2価のカルボン酸のリチウム、

ミニウム、金、銀、銅、ニッケル、酸化インジウムおよび酸化錫などを蒸着したプラスチック基体、ポリエステルフィルムおよび紙、導電性粒子を含有したプラスチックおよび紙、および導電性ポリマーを含有したプラスチックが使用できる。

【0036】中間層3は、結着樹脂、下記構造式(1)で表されるカルボン酸塩および酸化チタンを含有して成る。

【0037】

... (1)

ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属との塩およびカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属との塩が挙げられる。

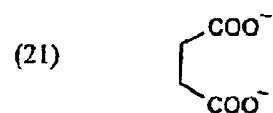
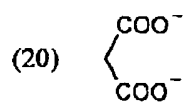
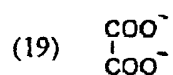
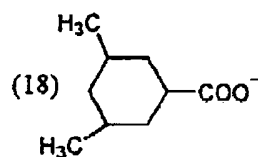
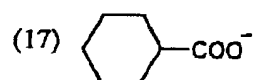
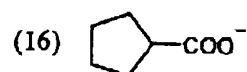
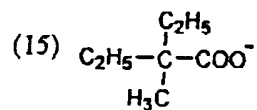
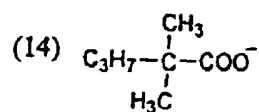
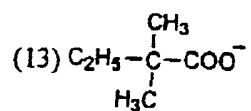
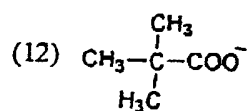
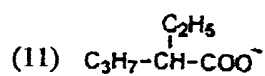
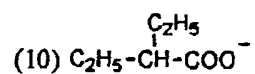
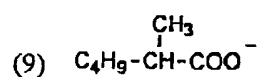
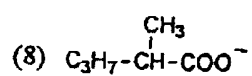
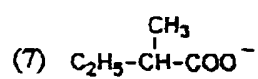
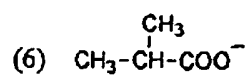
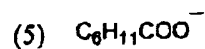
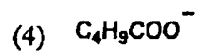
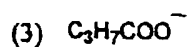
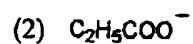
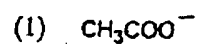
【0041】さらに、直鎖、分岐または環状で飽和または不飽和の3価の炭化水素基を持つ3価のカルボン酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属との塩およびカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属との塩が挙げられる。

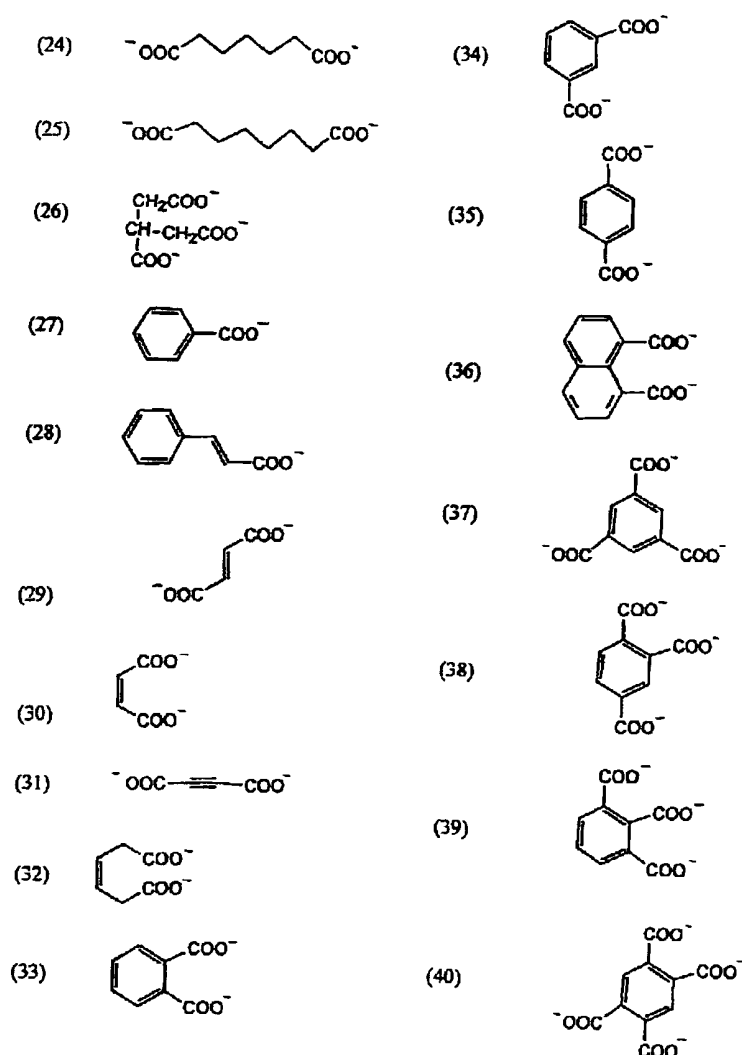
【0042】またさらに、直鎖、分岐または環状で飽和または不飽和の4価の炭化水素基を持つ4価カルボン酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属との塩およびカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属との塩が挙げられる。

【0043】次に構造式(1)で表されるカルボン酸塩の具体例を挙げるが、これによって本発明は何ら限定されるものではない。カルボン酸アニオンの例としては、たとえば

【0044】

【化1】





【0046】が挙げられる。1価のカルボン酸アニオンとの塩は、 RCOOLi 、 RCOONa 、 RCOOK 、 $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{RCOO})_2\text{Mg}$ 、 $(\text{RCOO})_2\text{Sr}$ および $(\text{RCOO})_2\text{Ba}$ である。

【0047】2価のカルボン酸アニオンとの塩は、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{Li}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{Na}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{K}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{Mg}$ 、 $\text{R}(\text{COO})_2\text{Sr}$ および $\text{R}(\text{COO})_2\text{Ba}$ である。

【0048】3価のカルボン酸アニオンとの塩は、 $\text{R}(\text{COO})_3\text{Li}_3$ 、 $\text{R}(\text{COO})_3\text{Na}_3$ 、 $\text{R}(\text{COO})_3\text{K}_3$ 、 $(\text{R}(\text{COO})_3)_2\text{Ca}_3$ 、 $(\text{R}(\text{COO})_3)_2\text{Mg}_3$ 、 $(\text{R}(\text{COO})_3)_2\text{Sr}_3$ および $(\text{R}(\text{COO})_3)_2\text{Ba}_3$ である。

【0049】4価のカルボン酸アニオンとの塩は、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Li}_4$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Na}_4$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{K}_4$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Ca}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Mg}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Sr}_2$ 、 $\text{R}(\text{COO})_4\text{Ba}_2$ で

ある。

【0050】酸化チタンの結晶型は、アナターゼ型であってもルチル型であってもよい。また、表面処理を施した酸化チタンであっても表面未処理の酸化チタンであってもよい。さらに、その形状は、球状、針状および不定形のいずれであってもよい。

【0051】結着樹脂としては、ポリアミド樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、アルコール可溶性ナイロンが特に好ましく、たとえば6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロンおよび12-ナイロンなどを共重合させた、いわゆる共重合ナイロンや、N-アルコキシメチル変性ナイロン、N-アルコキシエチル変性ナイロンのようにナイロンを化学的に変性させたものが好ましい。

【0052】中間層3は、酸化チタンと結着樹脂とを有機溶媒に加え、ボールミル、サンドグラインドおよびベイントシェーカなどを用いて分散液を作製し、構造式(I)で表されるカルボン塩酸を添加し、導電性支持体

2の上に塗布して作製される。塗布方法は、シート状の場合はペーカアプリータやバーコータを用い、ドラム状の場合はスプレ法、垂直リング法および浸漬塗工法を採用して行う。一般には、装置が簡単であることから浸漬塗工法が採用される。

【0053】中間層3の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲がより好ましい。

【0054】本発明の感光層4は、電荷発生層5と電荷輸送層6とから構成される積層型である。

【0055】電荷発生層5に含まれる電荷発生物質としては、フタロシアニン化合物が好ましい。具体的には、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、錫、チタン、亜鉛およびバナジウムなどの金属、その酸化物、その塩化物の配位したフタロシアニン類が使用される。特に、感度の高いX型、 π 型無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンが好適である。

【0056】さらに、チタニルフタロシアニンとしては、Cu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの $7.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する結晶型、または 27.3° に最大回折ピークを有し、かつ $7.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $24.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する結晶型が、特に好ましい。

【0057】電荷発生層5は、上記フタロシアニン化合物の微粒子に有機溶媒を加え、中間層3と同様な装置で分散し、塗布することによって製造される。結着性を増すために結着樹脂として、たとえばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテルおよび塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂などの各種結着樹脂を加えてもよい。

【0058】電荷発生層5の膜厚は、通常、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の範囲に、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲に選ばれる。

【0059】また、電荷発生層5には必要に応じて、塗布性を改善するためのレベリング剤、酸化防止剤および増感剤などの各種添加剤を添加してもよい。

【0060】電荷輸送層6は、主に電荷輸送物質と結着樹脂とから成り、電荷輸送物質としては、2,4,7-トリニトロフルオレノンおよびテトラシアノキノジメタンなどの電子吸引性物質、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリンおよびチアジアゾールなどの複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族ア

ミン誘導体、スチリル化合物、エナミン化合物、あるいはこれらの化合物から成る基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質が挙げられる。これらの電荷輸送物質は、単独でも、複数を混合して用いてもよい。これらの電荷輸送物質が結着樹脂に結着した形で電荷輸送層6が形成される。

【0061】電荷輸送層6に使用される結着樹脂としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびポリ塩化ビニルなどのビニル重合体、およびその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキシおよびシリコン樹脂などが挙げられ、またこれらの部分的架橋硬化物も使用できる。これらの結着樹脂は、単独でも、複数を混合して用いてもよい。

【0062】結着樹脂に対する電荷輸送物質の割合は、通常、結着樹脂100重量部に対して30重量部~200重量部の範囲、好ましくは40重量部~150重量部の範囲で使用される。

【0063】また電荷輸送層6の膜厚は、一般に、 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $10\mu\text{m}$ ~ $45\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0064】なお、電荷輸送層6には、成膜性、可撓性および塗布性などを向上させるために、周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤およびレベリング剤などの添加剤を含有させてもよい。

【0065】電荷輸送層6は、電荷発生層5の上に中間層3と同様な装置で塗布され、作製される。

【0066】さらに、必要であれば感光層4の表面を保護するために保護層を設けてもよい。表面保護層には、熱可塑性樹脂や、光または熱硬化性樹脂を用いることができる。

【0067】以上のようにして得られた電子写真感光体1は長波長光、たとえば近赤外光に感度が高く、画像欠陥がなく、かつ1回転目から充分に帯電するので、電子写真感光体の1回転目から画像を形成するプロセスで使用可能であり、画像形成速度の速い画像形成装置を構成することができる。

【0068】本発明の電子写真感光体1が適用される画像形成プロセスは、少なくとも帯電、露光、反転現像および転写の各プロセスを含むが、各プロセスは既知の技術で実現可能である。

【0069】帯電プロセスでは、たとえばコロナ放電を利用したコロトロンやスコトロン帯電、および導電性ローラやブラシによる接触帯電などの手法を採用することができる。コロナ放電を利用した帯電手法では、暗部電位を一定に保つためにスコトロン帯電が用いられることが多い。

【0070】露光プロセスでは、半導体レーザなどの600nm~850nmに主たるエネルギーピークを持つ露

光光源を用いて露光を行うことが好ましい。

【0071】現像プロセスでは、磁性あるいは非磁性の一分現像剤および二成分現像剤などを、接触あるいは非接触させて現像する一般的な方法が用いられるが、いずれも明部電位を現像する反転現像が用いられる。

【0072】転写プロセスでは、コロナ放電による転写や転写ローラを用いた転写などの手法を採用することができる。

【0073】また、通常、現像剤を紙などに定着させる定着プロセスが用いられ、該定着プロセスでは、一般的に熱や圧力による定着手法が採用される。これらのプロセスの他に、感光体表面に付着した不要な現像剤を除去するクリーニングプロセス、および感光体表面を除電する除電プロセスなどを有してもよい。

【0074】本発明の電子写真感光体1は、感光体の1回転目から画像を形成する画像形成プロセスに用いることができるが、感光体の2回転目以降から画像を形成する従来の画像形成プロセスにおいて用いることも有用である。すなわち、電荷発生物質としてフタロシアニンを含む従来の感光体では、1回転目の帯電電圧が低すぎるため、反転現像で用いると画像形成を行っていないにもかかわらず現像が行われてしまい、それが2回転目以降に行われる画像形成に悪影響を及ぼすことがある。本発明の電子写真感光体1では、1回転目より充分帯電するので、このような悪影響を抑制することができる。

【0075】

【実施例】以下実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

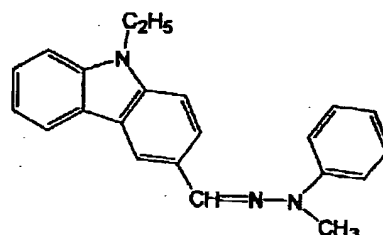
【0076】(実施例1) 酸化チタン (STR-60 N: 堺化学社製) 71.6重量部と、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) 107.4重量部とを、メチルアルコール287重量部と、1,2-ジクロロエタン533重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカーにて8時間分散し、これにカルボン酸塩として酢酸ナトリウム1重量部を添加し、攪拌溶解し、中間層形成用塗布液を作製した。これをタンクに満たし、直径65mm、長さ332mmのアルミニウム製円筒状の導電性支持体2を該タンクに浸漬した後、引上げて塗工し、110℃にて10分間乾燥を行い、約1μmの中間層3を設けた。

【0077】次に、電荷発生材料として、Cu-Kのα線に対するブラッグ角2θのX線回折スペクトルの7.3°±0.2°, 9.4°±0.2°, 9.7°±0.2°および27.3°±0.2°にピークを有する結晶

型であるチタニルフタロシアニン2重量部と、ポリビニルブチラール (エスレックBM1: 積水化学社製) 1重量部と、メチルエチルケトン97重量部とを、ペイントシェーカーで1時間分散して、電荷発生層形成用分散液を調製した。この分散液をタンクに満たし、前記中間層3を設けたアルミニウム製円筒状の導電性支持体2を該タンクに浸漬した後、引上げて塗工し、室温にて1時間乾燥を行い、厚さ0.2μmの電荷発生層5を形成した。一方、電荷輸送材料として、

【0078】

【化3】



【0079】で示されるヒドラゾン系化合物1重量部と、結着樹脂としてポリカーボネート (C-1400: 帝人化成社製) 1重量部とを、ジクロロメタン8重量部に溶解し、電荷輸送層塗工用塗布液を調製した。該塗布液を前記導電性支持体2に形成した電荷発生層5の上に浸漬塗工し、80℃で1時間乾燥を行い、厚さ25μmの電荷輸送層6を形成し、図1に示すような電子写真感光体1を作製した。

【0080】市販の複写機 (AR5130: シャープ社製) では長時間放置すると電子写真感光体の帯電電位が下がるため、画像形成プロセスに入る前に1回転の帯電-除電の全回転プロセスがある。そこで本発明の電子写真感光体1の効果を確認するため、画像形成プロセスのプログラムを書換え、画像形成前の前回転動作を省略するように改造した。この改造した複写機に感光体表面電位測定装置を取付け、前述のようにして作製した電子写真感光体1を搭載した。1時間放置後、1回転目、2回転目の電子写真感光体1の表面電位を測定した。次に再び1時間放置後、画像を確認し、複写を繰返し行い、10000回使用後の帯電電位 (Vo)、ハーフトーン電位 (Vh) および残留電位 (Vr) を測定した。これらの結果を表1に示す。表1から、1回転目の表面電位、画像特性および繰返し特性は、ともに、優れていることが判った。

【0081】

【表1】

	1回転目	2回転目			画像特性	10000回繰り返し使用後の電位		
	Vo1	Vo2	Vh2	Vr2		Vo10000	Vh10000	Vr10000
実施例1	-503	-507	-280	-35	良好	-500	-282	-37
実施例2	-510	-513	-255	-33	良好	-502	-258	-35
実施例3	-507	-508	-250	-30	良好	-500	-253	-33
実施例4	-509	-511	-254	-34	良好	-502	-258	-38
実施例5	-505	-507	-255	-38	良好	-501	-258	-37
実施例6	-502	-505	-257	-35	良好	-501	-258	-37
実施例7	-500	-501	-260	-30	良好	-502	-262	-32
実施例8	-511	-513	-252	-33	良好	-505	-255	-35
実施例9	-513	-514	-258	-32	良好	-507	-259	-33
実施例10	-502	-505	-253	-34	良好	-500	-255	-38
実施例11	-505	-504	-249	-33	良好	-500	-253	-35
実施例12	-500	-500	-255	-35	良好	-502	-258	-38
実施例13	-503	-502	-254	-37	良好	-501	-259	-39
実施例14	-505	-506	-257	-33	良好	-501	-259	-38
実施例15	-507	-510	-253	-38	良好	-507	-257	-39
実施例16	-500	-503	-251	-29	良好	-500	-253	-33
実施例17	-501	-505	-285	-32	良好	-501	-269	-34
実施例18	-503	-505	-300	-45	良好	-500	-303	-48
実施例19	-502	-506	-305	-40	良好	-503	-309	-43
比較例1	-410	-497	-256	-30	一部カブリ	-501	-258	-33
比較例2	-505	-507	-250	-23	全面に黒点	-505	-252	-25
比較例3	-450	-530	-301	-110	画像が薄い	-570	-350	-220
比較例4	-501	-500	-260	-25	全面に黒点	-503	-283	-27

【0082】(実施例2)酸化チタン(STR-60N:堺化学社製)を70重量部とし、共重合ナイロン(アミランCM8000:東レ社製)を105重量部とし、酢酸ナトリウムを5重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0083】(実施例3)酸化チタン(STR-60N:堺化学社製)を68.4重量部とし、共重合ナイロン(アミランCM8000:東レ社製)を102.6重量部とし、酢酸ナトリウムを9重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0084】(実施例4)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりに酢酸カリウム5重量部とした他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0085】(実施例5)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりに安息香酸ナトリウム5重量部とした他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0086】(実施例6)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりにコハク酸ナトリウム5重量部とした他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0087】(実施例7)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりにマレイン酸ナトリウム5重量部とした他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0088】(実施例8)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりに酢酸マグネシウム5重量部とした他は

実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0089】(実施例9)カルボン酸塩として酢酸ナトリウムの代わりに酢酸カルシウム5重量部とした他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0090】(実施例10)表面未処理の針状酸化チタン(STR-60N:堺化学社製)の代わりに表面未処理の粒状酸化チタン(TTO-55N:石原産業社製)70重量部とした他は、実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0091】(実施例11)表面未処理の針状酸化チタン(STR-60N:堺化学社製)の代わりに Al_2O_3 で表面処理された針状酸化チタン(STR-60:堺化学社製)70重量部とした他は、実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0092】(実施例12)表面未処理の針状酸化チタン(STR-60N:堺化学社製)の代わりに SiO_2 で表面処理された針状酸化チタン(STR-60S:堺化学社製)70重量部とした他は、実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0093】(実施例13)共重合ナイロン(アミランCM8000:東レ社製)の代わりにN-メトキシメチル化ナイロン(EF-30T:帝国化学社製)105重量部とした他は、実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0094】(実施例14)中間層形成用塗布液の溶剤を、メチルアルコール583重量部と、トルエン237重量部との混合溶剤に代えた他は、実施例2と同様にし

て電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0095】(実施例15) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を18重量部とし、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を157重量部とし、酢酸ナトリウムを5重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0096】(実施例16) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を90重量部とし、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を85重量部とし、酢酸ナトリウムを5重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0097】(実施例17) 電荷発生材料としてCu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの 27.3° に最大回折ピークを有し、かつ $7.4^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $24.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する結晶型であるチタニルフタロシアニンに代えた他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0098】(実施例18) 電荷発生材料としてX型無金属フタロシアニン (ファストゲンブルー8120: 大日本インキ化学工業社製) に代えた他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0099】(実施例19) 電荷発生材料として π 型無金属フタロシアニンに代えた他は実施例2と同様にして電子写真感光体1を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように優れていた。

【0100】(比較例1 (カルボン酸塩を用いなかった場合)) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を72重量部とし、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を108重量部とし、酢酸ナトリウムを添加しない他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように、1回転目の帯電電位が低く反転現象するとカブリが生じた。

【0101】(比較例2 (カルボン酸塩が過剰な場合)) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を57.6重量部とし、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を86.4重量部とし、酢酸ナトリウムを36重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように複写画像全面に黒点が生じた。

【0102】(比較例3 (酸化チタンを用いなかった場合)) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を用いず、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を175重量部とし、酢酸ナトリウムを5重量部と

した他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように、残留電位が高く、反転現象すると画像濃度が薄くなった。

【0103】(比較例4 (酸化チタンが過剰な場合)) 酸化チタン (STR-60N: 堺化学社製) を108重量部とし、共重合ナイロン (アミランCM8000: 東レ社製) を67重量部とし、酢酸ナトリウムを5重量部とした他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、電位特性を評価した。結果は表1に示すように複写画像全体に黒点が生じた。

【0104】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、導電性支持体と、電荷発生層および電荷輸送層を備える感光層との間に、結着樹脂、所定量の構造式(I)で表されるカルボン酸塩および所定量の酸化チタンを含有する中間層を配置して電子写真感光体を構成した。したがって、欠陥の少ない画像が形成でき、電子写真感光体の1回目の回転動作から十分な帯電性を示し高速に画像を形成することができる。

【0105】また本発明によれば、中間層の結着樹脂としてポリアミド樹脂を用いたので、画像欠陥の低減に寄与する中間層を確実に、また容易に設けることができる。

【0106】また本発明によれば、X型または π 型無金属フタロシアニンを含む電荷発生層を用いたので、長波長光に高い感度を示すようになる。

【0107】また本発明によれば、チタニルフタロシアニンを含む電荷発生層を用いたので、長波長光に高い感度を示すようになる。

【0108】また本発明によれば、前記チタニルフタロシアニンはCu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの $7.3^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.4^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することが好ましい。これによって長波長光に確実に高い感度を示すようになる。

【0109】また本発明によれば、前記チタニルフタロシアニンはCu-Kの α 線に対するブラッグ角 2θ のX線回折スペクトルの 27.3° に最大回折ピークを有し、かつ $7.4^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.7^\circ \pm 0.2^\circ$ および $24.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークをもつ結晶型を有することが好ましい。これによって、長波長光に確実に高い感度を示すようになる。

【0110】また本発明によれば、上述したような電子写真感光体を600nm~850nmの範囲に主たるエネルギーピークをもつ光源を用いて露光し、反転現象によって画像を形成することによって、長波長光を用いてデジタル電気信号の光入力を行うことができ、デジタル的な画像形成が可能となる。また、欠陥の少ない画像を形成することができる。さらに、電子写真感光体の1回目

の回転動作から充分な帯電性が得られる。したがって、
1回転目から画像を形成することができ、高速での画像
形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態である電子写真感光体1
を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 電子写真感光体
- 2 導電性支持体
- 3 中間層
- 4 感光層
- 5 電荷発生層
- 6 電荷輸送層

【図1】

